This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

5 1 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND





Offenlegungsschrift 1

28 32 253

1

Aktenzeichen:

P 28 32 253.4

Ø 43 Anmeldetag:

22. 7.78

Offenlegungstag:

31. 1.80

3

Unionsprioritāt:

30 30 30

ຝ Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Formschaumstoffen

0

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

0

Erfinder:

Meyborg, Holger, Dipl.-Chem. Dr., 5068 Odenthal;

Mormann, Werner, Dipl.-Chem. Dr.;

Grögler, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr.; Schwindt, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr.;

5090 Leverkusen

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffkörpern mit kompakter Oberfläche und zelligem Kern sowie integraler Dichteverteilung über den Querschnitt der Formkörper durch Umsetzung eines schäumfähigen Reaktionsgemisches aus

- A) Polyisocyanaten,
- B) höhermolekularen und/oder niedermolekularen Verbindungen mit durchschmittlich mindestens zwei gegentiber Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, in Gegenwart von
- C) Katalysatoren für die Isocyanat-Polyadditionsreaktion sowie
- D) Treibmitteln und gegebenenfalls weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen,

in einer geschlossenen Form unter den Bedingungen der Formverschäumung, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) aliphatische und/oder alicyclische Polyisocyanate und als Komponente C) Katalysator-Kombinationen aus

- (i) einem Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid, insbesondere Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesiumund/oder Calciumhydroxid und
- (ii) einer Metallverbindung eingesetzt werden, wobei
 man als Metallverbindung das Acetylacetonat von
 Eisen, C₁-C₈-Alkoholate, Phenolate, Enolate und/
 oder Acetylacetonate von Metallen der 4. Haupt-

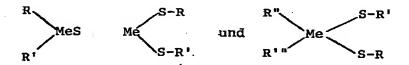
Le A 18 998

15

909885/0503

gruppe oder schwefelhaltige Verbindungen von Metallen der 4. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente verwendet, bei welchen der Schwefel direkt an das Metallatom gebunden ist.

Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als metallorganische Verbindungen solche der folgenden allgemeinen Formeln eingesetzt werden:



wobei

15

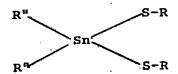
10 Me Zinn oder Blei darstellt,

R, R', R" und R'" gleich oder verschieden sind und für einen verzweigten oder linearen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkylgruppen substituierten Cycloalkylrest mit 6 bis 15 C-Atomen oder einen gegebenenfalls mit C₁-C₆-Alkylgruppen substituierten Phenylrest stehen.

- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (ii) zinnorganische Verbindungen eingesetzt werden.
 - Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (ii) Verbindungen der allge-

Le A 18 998

meinen Formel



in welcher

5

- R für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen und
 - R" für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen stehen,

eingesetzt werden.

Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
 daß als Katalysator eine Kombination aus Kaliumhydroxid und Dibutylzinn(IV)-bis-dodecylmercaptid eingesetzt wird.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen 5090 Leverkusen, Bayerwerk Sft-kl/AB

Verfahren zur Herstellung von Formschaumstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von witterungsbeständigen Polyurethan-Schaumstoffen, die praktisch nicht vergilben. Kennzeichnend für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Verwendung neuartiger Katalysatoren für die Polyadditionsreaktion.

Schaumstoffe auf Basis von Polyisocyanaten, z.B. Polyurethanschaumstoffe mit einer dichten Außenhaut und einem zelligen Kern, wie sie gemäß der Methode der Formverschäumung (DE-AS 1 196 864, DE-AS 1 694 138 und FR-PS 1 559 325) erhalten werden, eignen sich vorzüglich für die Serienherstellung von Leichtbaukonstruktionen, z.B. für den Möbel-, Fahrzeug- und Hausbau, bzw. von elastischen Formteilen wie Kissen, Stoßdämpfer oder Schuhsohlen. Die Polyurethan-Formkörper werden hergestellt, indem das schäumfähige Reaktionsgemisch, das aus Polyisocyanaten, Verbindungen, die mindestens zwei mit Isocyana-

ten reagierende Wasserstoffatome tragen, und Zusatzstoffen besteht, in geschlossene, temperierbare Formwerkzeuge gefüllt wird, in denen es aufschäumt und - stark
verdichtet - erstarrt. Der Kunststoff füllt das Werkzeug exakt aus und bildet die Werkzeuginnenflächen genau ab.

Die bisher im Markt angebotenen harten und halbharten Polyurethanschaumstoffe sind im wesentlichen Polyadditionsprodukte von aromatischen Polyisocyanaten mit Polyäther- oder Polyesterpolyolen. Derartige Formkörper weisen zwar ein hohes mechanisches Werteniveau auf, das sie für viele der obengenannten Anwendungen geeignet macht. Rin Nachteil all dieser Formteile ist aber, das sie bei Witterungseinfluß vergilben und zusätzlich an der Oberfläche infolge chemischen Abbaus aufrauhen, so daß die Formteile für erhöhte Ansprüche mit einer schützenden Lackschicht versehen werden müssen.

Es ist bekannt, daß Polyurethane auf Basis aliphatischer oder alicyclischer Isocyanate diese Vergilbung
nicht zeigen. Jedoch scheiterten bisher alle Versuche zur
Herstellung von Polyurethan-Formschaumstoffen auf Basis
aliphatischer und alicyclischer Isocyanate an der Katalyse.
Da es bei der Herstellung von Formschaumstoffen nicht
möglich ist, durch nachträgliche thermische Behandlung
eines Formkörpers den typischen Aufbau mit kompakter
Außenhaut und zelligem Kern, bei dem die Dichte von den
Wandungen aus zur

Formteilmitte hin ständig abnimmt, zu erhalten, muß die Reaktion durch geeignete Katalyse so geführt werden, daß nach einer kurzen Liegezeit des flüssigen Gemisches der Ausgangskomponenten die Reaktion beginnt und schon nach wenigen Sekunden – in denen das Material aufschäumt und erstarrt – beendet ist. Nur so ist gewährleistet, daß infolge von Kondensation des Treibmittels an den Wandungen der Porm und Verdampfung des Treibmittels im Innern des Formteils der gewünschte typische Dichtegradient des Formteils entsteht.

Es wurde nun gefunden, daß sich hervorragende harte und halbharte Formschaumstoffe, die bei Witterungseinfluß praktisch nicht vergilben und auch nur sehr geringen chemischen Abbau durch Bewitterung zeigen, herstellen lassen, wenn als Polyisocyanate aliphatische und/oder alicyclische Isocyanate verwendet werden, zusammen mit aminfreien Katalysatorkombinationen aus Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden und bestimmten organischen Metallkatalysatoren.

20 Gegenstand der vorliegenden Brfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffkörpern mit kompakter Oberfläche und zelligem Kern sowie integraler Dichteverteilung über den Querschnitt der Formkörper durch Umsetzung eines schäumfähigen Reaktionsgemisches aus

- A) Polyisocyanaten,
- B) höhermolekularen und/oder niedermolekularen Verbindungen mit durchschnittlich mindestens zwei gegen-

5

10

15

über Isocyanaten reaktiven Wasserstoffatomen, in Gegenwart von

- C) Katalysatoren für die Isocyanat-Polyadditionsreaktion sowie
- 5 D) Treibmitteln und gegebenenfalls weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen,

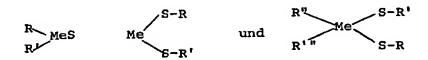
in einer geschlossenen Form unter den Bedingungen der Formverschäumung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als Komponente A) aliphatische und/oder alicycli10 sche Polyisocyanate und als Komponente C) Katalysator-Kombinationen aus

- i) einem Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid, insbeson dere Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium- und/ oder Calciumhydroxid und
- einer Metallverbindung eingesetzt werden, wobei man als Metallverbindung das Acetylacetonat von Eisen, C1-C8-Alkoholate, Phenolate, Enolate und/oder Acetylacetonate von Metallen der 4. Hauptgruppe oder schwefelhaltige Verbindungen von Metallen der 4. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente verwendet, bei welchen der Schwefel direkt an das Metallatom gebunden ist und bei welchen die organischen Reste vorzugsweise zumindest teilweise über Schwefelatome mit dem Metallatom verknüpft sind.
- 25 Erfindungsgemäß geeignet sind solche Metallverbindungen, welche mit den Alkali- bzw. Erdalkalihy-

droxiden verträglich sind, d.h. ihre katalytische Aktivität während der Polyadditionsreaktion unverändert beibehalten und durch die stark basischen Hydroxide unter den Reaktionsbedingungen im wesentlichen nicht hydrolytisch angegriffen werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind die Acetylacetonate von Fe, Sn und Pb wie z.B. Dibutylzinn(IV)diacetylacetonat, sowie Phenolate, Enolate und C₁-C₈-Alkoholate von Sn(IV) und Pb. Die in der Polyurethanchemie an sich gebräuchlichen Sn(II) – und Sn(IV)-carboxylate wie Sn(II)-octoat oder Dibutylzinndilaurat sind hingegen für das erfindungsgemäße Verfahren nicht geeignet.

Die Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln werden erfindungsgemäß bevorzugt als schwefelhaltige

15 Metallverbindung verwendet:



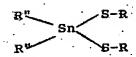
wobei

Me Zinn oder Blei, vorzugsweise Zinn, darstellt,

R, R', R" und R'" gleich oder verschieden sind und für
einen verzweigten oder linearen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atomen, oder einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkylgruppen

substituierten Cycloalkylrest mit 6 bis 15 C-Atomen oder einen gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1-6 C-Atomen substituierten Phenylrest stehen.

5 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen .
Formel



in welcher

R für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 8 bis 12 C-Atomen und

R" für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen stehen.

Als schwefelhaltige Katalysatoren seien beispielhaft genannt: Dibutylzinn(IV) sulfid, Dioctylzinn(IV) sulfid, Dibutylzinn(IV)-bis-dodecylmercaptid, Dioctylzinn(IV)-bis-dodecylmercaptid und Zinn(II)-bis-(2-athylhexylmercaptid). Dibutylzinn(IV)-bis-dodecylmercaptid ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Als Alkali- bzw. Erdalkalihydroxide kommen erfindungs-20 gemäß die Hydroxide von Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr und/oder Ba in Frage. Bevorzugt sind Na-, K- und Ca-Hydroxid; Kaliumhydroxid ist wegen seiner Löslichkeit in Polyolen besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Katalysator-Kombinationen werden normalerweise in Mengen von 0,005 - 4 Gew.-3, vorzugsweise 0,1': 1,0 Gew.-3, bezogen auf Polyurethanfeststoff, eingesetzt, wobei das Molverhältnis von Alkali- und/oder Erdalkalinydroxid zu metallorganischer Verbindung 6:1 bis 1:6, vorzugsweise 3:1 bis 1:3, beträgt und das Alkali- und/oder Erdalkalihydroxid vorzugsweise in Form einer 1 bis 40 %igen, vorzugsweise 5 - 15 %igen Lösung in einem niedermolekularen Alkohol vorliegt. Sie können dem Reaktionsgemisch sowohl getrennt als Einzelkomponenten als auch als Mischung der Komponenten zugesetzt werden.

15 Bekanntlich können Schaumstoffe durch Polymerisation von Polyisocyanaten allein oder auch durch Polyadditionsreaktion von Polyisocyanaten mit Verbindungen,
welche durchschnittlich mindestens 2 Zerewitinow-aktive
Wasserstoffatome aufweisen, hergestellt werden, z.B.
20 Polycarbodiimid-, Polyisocyanurat-, Polyharnstoff-,

Polycarbodilmid-, Polyisocyanurat-, Polyinarhstorr-,
Polybiuret-, Polyamid-, Polyallophanat-, Polyurethanschäume, Mischtypen daraus oder sonstige Schäume auf
Polyisocyanat-Basis. Besonders geeignet ist das vorliegende Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffen mit
Polyurethan-Gruppierungen.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Ausgangskomponenten A) kommen aliphatische, cycloaliphatische und hetero-

cyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise Athylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-5 Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan 1 202 785), 2,4-, und 2,6-Hexahydrotoluylendiiso-10 cyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, sowie alle an sich bekannten Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen, acylierte 15 Harnstoffgruppen, Biuretgruppen, Uretdiongruppen, Estergruppen, Athergruppen, Thioäthergruppen und/oder Thioestergruppen enthaltenden Diisocyanate bzw. Polyisocyanate, denen voranstehend erwähnte monomere Isocyanate zugrundeliegen. Erfindungsgemäß können auch NCO-Grup-20 pen aufweisende Präpolymere aus den erwähnten Isocyanaten und Verbindungen mit Zerewitinow-aktiven H-Atomen (insbesondere Polyestern, Polyäthern, Polyesterpolyäthern, Polythioäthern, Polythioestern und/oder Polythioätherpolythioestern) bzw. auch Mischungen von NCO-25 Präpolymeren mit den monomeren Isocyanaten (sogenannte Semipräpolymere) eingesetzt werden. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate einzusetzen.

Erfindungsgemäß für die Schaumstoffherstellung einzuso setzende Ausgangskomponenten B) sind Verbindungen mit

mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht in der Regel von 400 - 10 000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugs-5 weise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 800 bis 10 000 , vorzugsweise 1000 bis 6000 , z.B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 10 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyäther, Polythioäther, Polyacetale, Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind: 15

a) Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen, Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäurester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

Als Beispiele für solche Carbonsäuren und deren Derivate seien genannt:

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellit-5 säure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimerisierte und trimerisierte 10 ungesättigte Fettsäuren, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren ungesättigten Fettsäuren, wie Ölsäure; Terephthalsäuredimethylester und Terephthalsäure-bisglykolester. Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Athylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butylenglykol-15 (1,4) und -(2,3), Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol,Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butantriol-(1,2,4), Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Formit, 20 Methylglykosid, ferner Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol und höhere Polyäthylenglykole, Dipropylenglykol und höhere Polypropylenglykole sowie Dibutylenglykol und höhere Polybutylenglykole in Frage. Die Polyester können anteilig endständige Carboxyl-25 gruppen aufweisen. Auch Polyester aus Lactonen, z.B. { -Caprolacton, oder aus Hydroxycarbonsauren, z.B. ₩-Hydroxycapronsäure, sind einsetzbar.

- b) Auch die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Athylenoxid, Propylen-5 oxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, 2.B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie BF, oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Athylenoxid und Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder nach-10 einander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Athylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, Glycerin, Sorbit, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, 15 Athanolamin oder Athylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den DE-Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, sowie auf Formit oder Formose gestartete Polyäther (DE-Offenlegungsschriften 2 639 083 bzw. 2 737 951), 20 kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene sind erfindungsgemäß geeignet. 25
 - c) Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, Dicarbonsäuren,

Formaldehyd, Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen angeführt. Je nach den Co-Komponenten handelt es sich bei den Produkten z.B. um Polythiomischäther, Polythioätherester oder Polythioätheresteramide.

- 5 d) Als Polyacetale kommen z.B. die aus Glykolen, wie Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 4,4'-Dioxäthoxy-diphenyldimethylmethan, Hexandiol und Formaldehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Auch durch Polymerisation cyclischer Acetale wie z.B. Trioxan (DE-Offenlegungsschrift 1 694 128) lassen sich erfindungsgemäß geeignete Polyacetale herstellen.
- e) Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können (DE-Auslegeschriften 1 694 080, 1 915 908 und 2 221 751; DE-Offenlegungsschrift 2 605 024).
- f) Zu den Polyesteramiden und Polyamiden zählen z.B.
 die aus mehrwertigen gesättigten oder ungesättigten
 Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden und mehrwertigen
 gesättigten oder ungesättigten Aminoalkoholen,
 Diaminen, Polyaminen und deren Mischungen gewonnenen,
 vorwiegend linearen Kondensate.

- g) Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole, wie Rizinusöl oder Kohlenhydrate, z.B. Stärke, sind verwendbar.
 Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an PhenolFormaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungsgemäß einsetzbar.
- h) Die genannten Polyhydroxylverbindungen können vor ihrer Verwendung im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren noch in der verschiedensten Weise modifiziert werden: So läßt sich gemäß DE-Offenlegungsschriften 2 210 839 (US-Patentschrift 3 849 515) und 2 544 195 ein Gemisch aus verschiedenen Polyhydroxylverbindungen (z.B. aus einem Polyäther- und einem Polyesterpolyol) durch Verätherung in Gegenwart einer starken Säure zu einem höhermolekularen Polyol kondensieren, welches aus über Ätherbrücken verbundenen verschiedenen Segmenten aufgebaut ist.
- i) Erfindungsgemäß können gegebenenfalls auch Poly 20 hydroxylverbindungen eingesetzt werden, in welchen hochmolekulare Polyaddukte bzw. Polykondensate oder Polymerisate in feindisperser oder gelöster Form enthalten sind. Derartige Polyhydroxylverbindungen werden z.B. erhalten, wenn man Polyadditionsreaktionen
 25 Umsetzungen zwischen Polyisocyanaten und amino-

5

funktionellen Verbindungen) bzw. Polykondensationsreaktionen (z.B. zwischen Formaldehyd und Phenolen
und/oder Aminen) in situ in den oben genannten,
Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen ablaufen
1äßt. Derartige Verfahren sind beispielsweise in
den DE-Auslegeschriften 1 168 075 und 1 260 142,
sowie den DE-Offenlegungsschriften 2 324 134,
2 423 984, 2 512 385, 2 513 815, 2 550 796, 2 550 797,
2 550 833, 2 550 862, 2 633 293 und 2 639 254 beschrieben. Es ist aber auch möglich, gemäß US-Patentschrift 3 869 413 bzw. DE-Offenlegungsschrift 2 550 860
eine fertige wäßrige Polymerdispersion mit einer Polyhydroxylverbindung zu vermischen und anschließend aus
dem Gemisch das Wasser zu entfernen.

Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyhydroxyl-15 verbindungen, wie sie z.B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyäthern (US-Patentschriften 3 383 351, 3 304 273, 3 523 093, 3 110 695; DE-Auslegeschrift 1 152 536) oder Polycarbonatpolyolen (DE-Patentschrift 1 769 795: US-Patent schrift 3 637 909) erhalten werden, sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Bei Verwendung von Polyätherpolyolen, welche gemäß den DE-Offenlegungsschriften 2 442 101, 2 644 922 und 2 646 141 durch Pfropfpolymerisation mit Vinylphosphonsäureestern 25 sowie gegebenenfalls (Meth) acrylnitril, (Meth) acrylamid oder OH-funktionellen (Meth)acrylsäureestern modifiziert wurden, erhält man Kunststoffe von besonderer Flammwidrigkeit. Polyhydroxylverbindungen,

in welche durch radikalische Pfropfpolymerisation mittels ungesättigter Carbonsäuren sowie gegebenenfalls weiterer olefinisch ungesättigter Monomerer Carboxylgruppen eingeführt wurden (DE-Offenlegungsschriften 2 714 291, 2 739 620 und 2 654 746) können mit besonderem Vorteil in Kombination mit mineralischen Füllstoffen eingesetzt werden.

Bei der Verwendung von modifizierten Polyhydroxylverbindungen der oben genannten Art als Ausgangskomponente 10 im Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren entstehen in vielen Fällen Polyurethankunststoffe mit wesentlich verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Vertreter der genannten erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Poly15 urethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von SaundersFrisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I,
1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964,
Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch,
Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München,
20 1966, z.B. auf den Seiten 45-71, beschrieben. Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten
reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 - 10 000, z.B. Mischungen von Poly25 äthern und Polyestern, eingesetzt werden.

Von besonderem Vorteil ist es dabei in manchen Fällen, niedrigschmelzende und hochschmelzende Polyhydroxylver-bindungen miteinander zu kombinieren (DE-Offenlegungs-schrift 2 706 297).

Gegebenenfalls erfindungsgemäß einzusetzende
Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen
mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von
32 bis 400. Auch in diesem Fall versteht man hierunter
Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder
Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen.
Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf.

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 32 bis 400 verwendet werden.

Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt:

- 20 Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3),
 Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5),
 Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol,
 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3propandiol, Dibrombutendiol (US-Patentschrift 3 723
 25 392), Glyzerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6),
 Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und
 Sorbit, Ricinusöl, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol;
 Tetraäthylenglykol, höhere Polyäthylenglykole mit
 einem Molekulargewicht bis 400, Dipropylenglykol,
 30 höhere Polypropylenglykole mit einem Molekularge
 - wicht bis 400, Dibutylenglykol, höhere Polybutylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, 4,4'Dihydroxy-diphenylpropan, Di-hydroxymethyl-hydrochinon,

Athanolamin, Diathanolamin, N-Methyldiathanolamin, Triathanolamin und 3-Aminopropanol.

Als niedermolekulare Polyole kommen erfindungsgemäß auch die Gemische von Hydroxyaldehyden und Hydroxy-5 ketonen ("Formose") bzw. die hieraus durch Reduktion erhaltenen mehrwertigen Alkohole ("Formit) in Frage, wie sie bei der Selbstkondensation von Formaldehydhydrat in Gegenwart von Metallverbindungen als Katalysator und von zur Endiolbildung befähigten Ver-10 bindungen als Co-Katalysator entstehen (DE-Offenlegungsschriften 2 639 084, 2 714 084, 2 714 104, 2 721 186, 2 738 154 und 2 738 512). Um Kunststoffe mit verbesserter Flammwidrigkeit zu erhalten, setzt man diese Formosen mit Vorteil in Kombination mit Aminoplastbildnern 15 und/oder Phosphiten ein (DE-Offenlegungsschriften 2 738 513 und 2 738 532). Auch Lösungen von Polyisocyanatpolyadditionsprodukten, insbesondere von ionische Gruppen aufweisenden Polyurethanharnstoffen und/oder von Polyhydrazodicarbonamiden, in niedermolekularen, 20 mehrwertigen Alkoholen kommen erfindungsgemäß als Polyolkomponente in Betracht (DE-Offenlegungsschrift 2 638 759).

Erfindungsgemäß werden Wasser und/oder leicht flüchtige anorganische oder organische Substanzen als Treibmittel mitverwendet. Als organische

Treibmittel kommen z.B. Aceton, Athylacetat, halogensubstituierte Alkane wie Methylenchlorid, Chloroform, Athylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan, Dichlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diäthyl-

atker, als anorganische Treibmittel z.B. Luft, CO₂
oder N₂O, in Frage. Eine Treibwirkung kann auch durch
Zusatz von bei Temperaturen über Raumtemperatur
unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von

5 Stickstoff, sich zersetzenden Verbindungen, z.B.
Azoverbindungen wie Azodicarbonamid oder Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden. Weitere Beispiele für Treibmittel sowie Einzelheiten über die
Verwendung von Treibmitteln sind im Kunststoff
10. Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und
Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B.
auf den Seiten 108 und 109, 453 bis 455 und 507
bis 510 beschrieben.

Vorzugsweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren 15 zusätzlich Lichtstabilisatoren mitverwendet. Erfindungsgemäß einsetzbare Lichtstabilisatoren sind:

I. Piperidinderivate

4-Benzoyloxy-, 4-Salicyloyloxy-, 4-Capryloyloxy-,
4-Stearoyloxy-, 4-(8-3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyloxy)- und 4-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoyloxy)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin. 4-Benzoyloxy-, 4-Salicyloxyloxy-, 4Stearoyloxy- und 4-tert.-Butylphenoyloxy-1,2,2,6,6pentamethylpiperidin. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4piperidyl)-suberat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4piperidyl)-dodecandioat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-sebacat. 4-Capryloyloxy-1-propyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin. 4-Capryloyloxy-

25

1-allyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin. 4-Benzoyl-amido-, 4-Acryloylamido- und 4-Stearoylamido2,2,6,6-tetramethylpiperidin; 2,4,6-Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyloxy)-s-triazin, 2,4,6Tris-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyloxy)-s-triazin, 2,4,6-Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamino)-s-triazin, 2,2,6,6-Tetramethyl-4-ß-cyanoäthoxy-piperidin, 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-lauroyloxy-piperidin und Triacetonaminoxim.

10 II. Benzophenonderivate

5

15

2,4-Dihydroxy-, 2-Hydroxy-4-methoxy-, 2-Hydroxy4-octoxy-, 2-Hydroxy-4-dodecyloxy-, 2-Hydroxy-4benzyloxy-, 2-Hydroxyl-4,4'-dimethoxy-, 2,4,4'-Trihydroxy-, 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-, 2,2',4,4'Tetrahydroxy-, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxy-, 2-Hydroxy-2'-carboxy-4-methoxy-, 2,2'-Dihydroxy-4octoxy- und 2,2'-Dihydroxy-4-dodecyloxy-benzophenon.

III. Benztriazolderivate

2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-5'-tert.-butylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-5'-tert.-octylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.-butyl-5'-methylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlor-, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.-butylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.-butylphenyl)-5-chlor-, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.-butylphenyl)-, 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert.-

amyIpheny1)-5-chlor-, 2-(2'-Hydroxy-3'-sec.-buty1-5'-tert.-butylpheny1)-, 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.-buty1-5'-sec.-butylpheny1)-, 2-(2',4'-Dihydroxy-pheny1)-, 2-(2'-Hydroxy-4'-methoxypheny1)-, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxypheny1)-, 2-(2'-Hydroxy-3'-chenyläthy1-5'-methylpheny1)- und 2-(2'-Hydroxy-3'-chenyläthy1-5'-methylpheny1)-5-chlor-benztriazo1.

IV. Oxalanilide

5

2-Athyl-2'-athoxy-, 2-Athyl-2'-athoxy-5'-tert.butyl-, 2-Athyl-4-tert.-butyl-2'-athoxy-5'-tert.butyl-, 2,2'-Dimethoxy-, 2,2'-Diathoxy-, 2-Methoxy-2'-athoxy-, 2-Methoxy-4'-athoxy-, 2-Athoxy4'-methoxy-, 2,2'-Dioctoxy-5,5'-di-tert.-butyl-,
2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert.-butyl-, 2-Athoxy2'-octoxy-, 4,4'-Di-octoxy-, 2-Athyl-2'-butoxyund 4-Methyl-4'-methoxyoxalanilid.

V. Salicylsäurephenylester und -derivate

Salicylsäurephenylester, Salicylsäure-4-tert.
butylphenylester und Salicylsäure-4-tert.-octylphenylester.

VI. Zimtsäureesterderivate.

 ∠-Cyano-β-methyl-4-methoxyzimtsäuremethylester,
 ∠-Cyano-β-methyl-4-methoxyzimtsäurebutylester,
 ∴-Cyano-β-phenyl-zimtsäureäthylester und Ł-Cyanoβ-phenylzimtsäureisooctylester.

VII. Malonesterderivate

4-Methoxy-benzylidenmalonsäuredimethylester, 4-Methoxy-benzylidenmalonsäurediäthylester, 4-Butoxy-benzylidenmalonsäuredimethylester.

Die vorgenannten Lichtstabilisatoren werden erfindungsgemäß bevorzugt einzeln, aber auch in beliebigen Kombinationen verwendet. Besonders bevorzugt werden Piperidinderivate eingesetzt.

Erfindungsgemäß können auch oberflächenaktive Zusatzstoffe (Emulgatoren und Schaumstabilisatoren) mitverwendet werden. Als Emulgatoren kommen z.B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder auch von Fettsäuren
oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Diäthylamin oder stearinsaures Diäthanolamin in Frage.

15 Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie
etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethandisulfonsäure oder auch von Fettsäuren wie Ricinolsäure oder von polymeren Fettsäuren können als oberflächenaktive Zusatzstoffe mitverwendet werden, außerdem äthoxyliertes Nonylphenol.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyäthersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, infrage.
Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut,
daß ein Copolymerisat aus Äthylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden
ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den

25

US-Patentschriften 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben. Von besonderem Interesse sind vielfach über Allophanatgruppen verzweigte Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Copolymere gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 558 523.

Die vorgenannten Emulgatoren oder Stabilisatoren werden erfindungsgemäß bevorzugt einzeln, aber auch in beliebiger Kombination verwendet. Besonders bevorzugt sind äthoxylierte Nonylphenole, insbesondere ein Nonylphenol mit ca. 6 Äthylenoxid-Einheiten.

Erfindungsgemäß können ferner auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten

15 Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammschutzmittel der an sich bekannten Art, z.B. Triscloräthylphosphat, Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und

20 Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämmkreide.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie

fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungs- weise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 103 bis 113 beschrieben.

Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens:

Die Reaktionskomponenten werden erfindungsgemäß nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymer
verfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der US-Patentschrift 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß infrage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205 beschrieben.

Die Schaumstoffherstellung wird erfindungsgemäß in geschlossenen Formen durchgeführt.

20 Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, in Frage. In der Form schäumt das
schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkürper.
Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden,
daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist, sie kann aber auch so durchgeführt werden, daß das
Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß kann man in diesem Zusammenhang so
vorgehen, daß man in die

5

Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man mehr schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Porm einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Pall wird somit unter "overcharging" gearbeitet; eine derartige Verfahrensweise ist z.B. aus den US-Patentschriften 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, verwenden, wie sie z.B. aus den DE-Offenlegungsschriften 2 121 670 und 2 307 589 bekanntgeworden sind.

Erfindungsgemäß lassen sich auch kalthärtende Schaumstoffe herstellen (vgl. GB-Patentschrift 1 162 517, DE-Offenlegungsschrift 2 153 086).

Die Verfahrensprodukte können in harter Einstellung zur Herstellung von Möbelteilen, Karosserieteilen von Fahrzeugen, technischen Geräten und Bauelementen Verwendung finden, sowie in halbharter bis weicher Einstellung zur Herstellung von Sicherheitspolsterungen im Automobilbau, elastischen Schuhsohlen, Stoßfängern usw.

Im folgenden sei das erfindungsgemäße Verfahren bei-

spielhaft beschrieben. Die angegebenen Teile sind Gewichtsteile, sofern nicht anders vermerkt. Die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar.

Beispiel 1

100 Teile eines Polyolgemisches der OH-Zahl 588 mit einer Viskosität bei 25°C von 4300 mPa.s, bestehend aus 35 Teilen eines Polyäthers der OH-Zahl 36, der erhalten wurde durch Anlagerung von Propylenoxid und Äthylenoxid an Trimethylolpropan, und 65 Teilen eines Polyäthers der OH-Zahl 900, der erhalten wurde durch Anlagerung von Propylenoxid an Trimethylolpropan,

3 Teile äthoxyliertes Nonylphenol als Stabilisator,

0,12 Teile KOH,

0,6 Teile Dibutylzinn(IV)-bis-(dodecylmercaptid),

10 Teile Trifluorchlormethan und

182 Teile eines aliphatischen Polyisocyanats mit
einem NCO-Gehalt von 28,9 %, und einer Viskosität von 900 mPa.s, das hergestellt
wurde durch Präpolymerisierung von Isophorondiisocyanat mit dem obigen Anlagerungsprodukt aus Propylenoxid und Trimethylolpropan (OH-Zahl 900),

werden miteinander vermischt und in eine geschlossene, auf 70°C temperierte Metallform eingetragen. Nach 5 Min. wird das Formteil der Form entnommen. Es ist gut entformbar, hat eine Gesamtrohdichte von 0,6 g/cm³ und eine 25 allseits geschlossene, kompakte Haut.

Die Start- und Abbindezeit wird an einem Teil des Reaktionsgemisches bestimmt, der in eine offene Form ausgegossen wird. Die Startzeit beträgt 33 Sekunden, die Abbindezeit 55 Sekunden.

Beispiel 2

Es wird analog Beispiel 1 gearbeitet mit dem einzigen Unterschied, daß anstelle von O,12 Teilen KOH O,12 Teile NaOH eingesetzt werden. Die Startzeit beträgt 32 Sekunden, die Abbindezeit 46 Sekunden. Das Material ist gut entformbar.

Beispiel 3

10

15

25

Analog Beispiel 1 werden anstelle von Dibutylzinn(IV) - bis-(dodecylmercaptid) 0,4 Teile Dibutylzinn(IV) - diacetylacetonat eingesetzt. Die Startzeit beträgt 48 Sekunden, die Abbindezeit 69 Sekunden. Das Material ist gut entformbar.

Beispiel 4 (Vergleich)

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 0,6 Teilen Dibutylzinn(IV)-bis-(dodecylmercaptid) 0,6 Teile Dibutylzinn(IV)-dilaurat eingesetzt werden. Die Startzeit beträgt 105 Sekunden, die Abbindezeit 120 Sekunden. Das Material ist schlecht entformbar und an der Oberfläche klebrig.

20 Beispiel 5 (Vergleich)

Anstelle von O,6 Teilen des Mercaptids in Beispiel 1 werden O,4 Teile Zinn(II)-octoat eingesetzt. Die Startzeit beträgt 22 Sekunden, die Abbindezeit 110 Sekunden. Das Material ist schlecht entformbar und weist eine spröde Deckschicht auf.



Le A 18 998

909885/0503